CARBON-ISOTOPE ANALYZING APPARATUS						
Patent Number: Publication date: Inventor(s): Applicant(s): Requested Patent:	JP4364442 1992-12-16 AZUMA YOJI; others: 01 JAPAN RADIO CO LTD JP4364442 JP19910139875 19910612					
Abstract						
PURPOSE:To obtain a carbon-isotpe analyzing apparatus which can trace the isotope ratio of carbon accurately in high sensitivity. CONSTITUTION:A semiconductor laser 10 in a near-infrared-ray region, a means 11 for sweeping the oscillated wavelengths of the semiconductor laser 10, a frequency modulating means 13 for applying the oscillated wavelengths of the semiconductor laser 10, a photodetector 16 for detecting the laser light which frequency modulation on the semiconductor laser 10, a photodetector 16 for detecting the laser light which has passed through a specimen wherein a plurality of the carbon isotopes are mixed and a lock-in amplifier has passed through a specimen wherein a plurality of the modulating means and the signal frequency 19 for detecting the matching of the modulating frequency of the modulating means are the intensities of the light						

of the laser light detected with the photodetector are provided. The ratio between the intensities of the light absorbing spectrum of <12>CO2 when the light-emitting wavelength of the semiconductor laser 10 is the wave number 6350.15+ or -0.2cm<-1> and the light absorbing spectrum of <13>CO2 when the light-emitting

Data supplied from the esp@cenet database - I2

wavelength is the wave number 6350.36+ or -0.2cm<-1> is detected.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-364442

(43)公開日 平成4年(1992)12月16日

						技術表示箇所
(51) Int.Cl.5 G 0 1 N	21/35 21/39	識別記号 Z	庁内整理番号 7370-2 J 7370-2 J	FΙ		Define the second

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

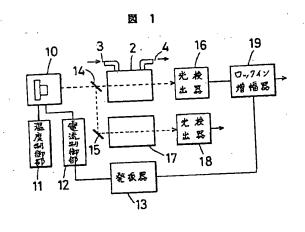
(21) 出願番号	特顧平3-139875	(71)出願人 000004330 日本無線株式会社
(22)出願日	平成3年(1991)6月12日	東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 (72)発明者東陽二 東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本 無線株式会社内
		(72)発明者 森 敏正 東京都三鷹市下連省5丁目1番1号 日本 無線株式会社内
		(74)代理人 弁理士 小宮 良雄
·		

(54) 【発明の名称】 炭素同位体分析装置

(57)【要約】

【目的】 高感度で精度良く炭素の同位体比をトレース 可能な炭素同位体分析装置を提供する。

【構成】 近赤外域の半導体レーザ10と、半導体レー ザ10の発振波長を掃引する手段11と、半導体レーザ 10に周波数変調をかける周波数変調手段13と、半導 体レーザ10から該複数の炭素同位体が混在する被検物 を通過したレーザ光を検出する光検出器16と、周波数 変調手段の変調周波数と光検出器16で検出した前記レ ーザ光の信号周波数の整合を検出するロックイン増幅器 19とを有しており、その半導体レーザ10の発光波長 が波数 6350.15±0.2cm-1 のときの12CO2 の光吸収スペ クトルと、同じく発光波長が波数 6350.36±0.2cm¹ の ときの13CO2 の光吸収スペクトルとの強度比を検出す る。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収スペクトル強度比から複数の炭素同位体1²CO2 と1³CO2 が混在する被検物の同位体比を検出する同位体分析装置において、近赤外域の半導体レーザと、該半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、該半導体レーザの発振波長を掃引する手段と、該半導体レーザから該複数の炭素同位体が混在する被検物を通過したレーザ光を検出する光検出器と、該周波数変調手段の変調局波数と該光検出器で検出した前記レーザ光の信号周波数の整合を検出するロックイン増幅器と 10を有し、前記半導体レーザの発光波長が波数 6350.15±0.2cm¹のときの¹²CO2 の光吸収スペクトルと、同じく発光波長が波数 6350.36±0.2cm¹ のときの¹³CO2 の光吸収スペクトルとの強度比を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項2】 前記光吸収スペクトル強度比が、半導体 レーザの発光波長が波数 6346.29±0.2cm¹ のときの12 CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数6346.80± 0.2cm-1 のときの13CO2 の光吸収スペクトルとの強度 比、発光波長が波数 6347.27±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6346.80±0.2c m⁻¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトルとの強度比、発 光波長が波数 6350.66±0.2cm¹ のときの¹²CO₂ の光吸 収スペクトルと、発光波長が波数 6350.36±0.2cm⁻¹の ときの13CO2 の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長 が波数 6351.64±0.2cm¹ のときの12CO2 の光吸収スペ クトルと、発光波長が波数 6352.11±0.2cm-1 のときの 13CO2 の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 6374.38±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトル と、発光波長が波数 6374.55±0.2cm⁻¹ のときの13CO₂ の光吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 6376. 17±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、発 光波長が波数 6375.91±0.2cm¹ のときの¹³CO₂ の光吸 収スペクトルとの強度比、または、発光波長が波数 637 7.03±0.2cm⁻¹のときの¹²CO₂の光吸収スペクトルと、 発光波長が波数 6377.23±0.2cm-1 のときの13CO2 の光 吸収スペクトルとの強度比であることを特徴とする請求 項1に記載の炭素同位体分析装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、複数の炭素同位体が混在する試料物質に光を照射し、その光吸収スペクトルから同位体の比率を求める炭素同位体分析装置に関する。 【0002】

【従来の技術】自然界には同位体が僅かに存在し、この同位体の変化をトレースすることにより、医学分野では病気の診断、農業分野では光合成の研究や植物の代謝作用の研究、地球科学分野では生態系の捕捉に利用できる。

【0003】このような用途の安定同位体の分析装置と 50

して、従来から使用されている装置の一例が図6に示されている。同図の装置は赤外域の光吸収スペクトルを利用した装置で、図中の1は赤外域の発光波長範囲の広いランプ、2は試料セル、3は試料ガス導入口、4は試料ガス排出口、5は分散型分光器、6はミラー、7は回折格子、8はスリット、9は光検出器である。

【0004】この装置で、試料ガスは試料ガス導入口3から試料セル2内に導入され、試料ガス排出口4より排出される。ランプ1から出た光は試料セル2に入射し、試料セル2内の試料ガスと相互作用して一部が共鳴吸収される。残余の光が試料セル2を通過して分散型分光器5に入り、ミラー6でピーム方向が変えられ、回折格子7に照射される。回折格子7で波長分散がなされ、スリット8で波長選択された波長の光強度が光検出器9で検出される。ここで回折格子7の角度をθ方向に連続的に回転することにより選択波長が変えられ、試料の光吸収スペクトルが測定できる。

【0005】このような分析に使われる同位体として、 炭素および窒素がある。なかでも炭素は質量数が12の 炭素(以下「12C」と記す)と、質量数が13の炭素 (以下「13C」と記す)の安定同位体が測定の対象にな ることが多い。12Cおよび13Cは、放射性同位体のよ うに放射線被爆がなく、取り扱いが容易であり、医療分 野での利用が積極的に研究されている。

【0006】測定にあたって、炭素は赤外域の光と直接 共鳴しないので、あらかじめ二酸化炭素(CO2) に した後に試料セル2へ導入され、そのスペクトルが測定 されることになる。二酸化炭素1200。と1300。には質量 差があるので、極僅かに光吸収周波数が異なる。従っ 30 て、回折格子7を回転して角度 6を変えて1200。と1300 2との光吸収スペクトルをほぼ同時に測定し、両者の吸 収強度の比を求めることにより炭素同位体比の変化がト レースできる。

【0007】図3に12CO2の光吸収スペクトルの微細構造(振動・回転スペクトル)、図4に、13CO2の光吸収スペクトルの微細構造(振動・回転スペクトル)を示す。これらの図に示すように、12CO2と13CO2のスペクトルのずれは僅かである。微細構造の各スペクトル幅は、0.07cm1程度と非常に狭い。このような微細なスペクトルを正確に測定するには0.007cm1以上の高いスペクトル分解能が必要であるが、従来の分析装置のスペクトル分解能が必要であるが、従来の分析装置のスペクトル分解能は1cm1程度であり、CO2ガスの光吸収スペクトル幅よりも10倍以上広いので、微細構造の各スペクトルを分離して測定できない。その結果、炭素同位体相互の光吸収スペクトルの影響を受け、正確なスペクトルを測定できない。そのため、図5に示すような12CO2と13CO2のスペクトルが重なったスペクトルを測定している。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】12CO2 と13CO2 との天

然存在比は約99:1であるため、 12 CO2の光吸収強度は 13 CO2の約100倍になる。このような相互の影響を受けるスペクトル測定では、 12 CO2の濃度がごく僅か変化しても 13 CO2のスペクトルが影響を受けて誤差が発生する。従来の分析装置では測定スペクトルより相互の重なり量を計算で求めて補正しているが、その補正ではスペクトル相互の重なり量を充分に取り除けないので、精度良く同位体比の変化をトレースできない。

[0009] また、試料ガス中には同位体ガス(CO2ガス)以外の多くの不純物が含まれており、その不純物も光を吸収するので、不純物の光吸収スペクトルがCO2ガスのスペクトルの近辺に存在すると影響を受け、測定誤差が生じる。この不純物の影響を極力除去するためにはスペクトル分解能を高くする必要があるが、前述したように従来の分析装置はスペクトル分解能が低い。

【0010】さらに極微量の炭素同位体の変化を検出するためには光吸収スペクトルを高感度で検出する必要がある。上記した従来の分析装置では、スリット8の幅を広くすると感度を高くできるが分解能が低くなるという相反する関係があり、感度と精度とを両立させることは 20 難しい。

【0011】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、炭素同位体相互の吸収の影響や不純物のスペクトル、外乱の影響を受けることなく、高感度で精度良く炭素の同位体比をトレース可能な炭素同位体分析装置を提供することを目的とする。

[0012]

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するために、本発明者らは、装置の光源として半導体レーザを使用することを想起して鋭意研究を重ねた結果、以下の 30 ような知見を得た。

【0013】AIGAAs系又はInGaAsP 系材料を用いた近赤外域の半導体レーザは、光通信や光情報処理用として研究、開発され、小型、高効率、高信頼性になっている。 鉛塩系材料の赤外域半導体レーザは常温で発振しないので液体へリウムや液体窒素等による大型の冷却機が必要となるが、近赤外域の半導体レーザは常温で発振しペルチェ素子を用いて半導体レーザの温度を制御すれば波長可変光源となる。このような実用上優れた特徴を持つ近赤外域の半導体レーザを用いれば装置全体が非常に小型化でき、取り扱いが容易でかつ信頼性の高い装置が実現できる。このような近赤外域の半導体レーザの発振スペクトル幅は0.0003~0.003cm¹と非常に狭いのでこの半導体レーザの発振波長を掃引することで、CO2の振動、回転の各スペクトルが容易に測定可能となる。

【0014】測定可能な振動、回転の各スペクトルには同位体比測定に適したスペクトルと、適さないスペクトルがあるため、同位体比の測定に最適なスペクトルを選択する必要がある。本発明者らはさらに実験を重ねた結果、スペクトル選択には下記の条件を満たす必要がある 50

という知見を得た。

【0015】1. ¹³ CO₂ の光吸収スペクトルの吸収強度は、¹² CO₂ の吸収強度より2桁程度弱いため、¹³ CO₂ の光吸収強度が強く、且つ、¹² CO₂ のスペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0016】2. 近赤外域で測定されるCO2 の光吸収スペクトルはCO2 分子の振動、回転スペクトルを測定するが、目的とする振動、回転スペクトル以外にも微弱な他の振動、回転スペクトルが多く存在しているため、他の振動、回転スペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0017】3.1202 と1302 の光スペクトルをほぼ 同時に測定しその吸収強度比より同位体比を求めるので、1302 の吸収スペクトルと、1202 の吸収スペクトルとが適当な間隔で近接していること。

【0018】4. 試料ガス中には同位体ガス以外に多くの不純物が含まれているため、その不純物の光吸収スペクトルの影響を受けないスペクトルを選択する。

【0019】上記の知見に基いてなされた本発明の炭素 同位体分析装置は、図1に示すように、光吸収スペクト ル強度比から複数の炭素同位体12CO2 と13CO2 が混在す る被検物の同位体比を検出する同位体分析装置である。 この装置は、近赤外域の半導体レーザ10と、半導体レ ーザ10の発振波長を掃引する手段11と、半導体レー ザ10に周波数変調をかける周波数変調手段13と、半 導体レーザ10から該複数の炭素同位体が混在する被検 物を通過したレーザ光を検出する光検出器16と、周波 数変調手段の変調周波数と光検出器16で検出した前記 レーザ光の信号周波数の整合を検出するロックイン増幅 器19とを有しており、その半導体レーザ10の発光波 長が波数 6350.15±0.2cm-1 のときの12CO2 の光吸収ス ペクトルと、同じく発光波長が波数 6350.36±0.2cm⁻¹ のときの1°CO2 の光吸収スペクトルとの強度比を検出す ることを特徴としている。

[0020] 光吸収スペクトル強度比の検出には、上記 した半導体レーザ10の発光波長が波数 6350.15±0.2c m⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、同じく発光 波長が波数 6350.36±0.2cm⁻¹ 近辺のときの¹³CO₂ の光 吸収スペクトルとの強度比の他に、発光波長が波数 634 6.29±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、 発光波長が波数 6346.80±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の光 吸収スペクトルとの強度比、発光波長が波数 6347.27± 0.2cm¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波 長が波数 6346.80±0.2cm-1 のときの13CO2 の光吸収ス ペクトルとの強度比、発光波長が波数 6350.66±0.2cm -1 のときの12CO2 の光吸収スペクトルと、発光波長が 波数 6350.36±0.2cm¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペク トルとの強度比、発光波長が波数 6351.64±0.2cm⁻¹ の ときの1ºCO2 の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6 352.11±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトルと

の強度比、発光波長が波数 6374.38±0.2cm-1 のときの 12 CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6374.55 ±0.2cm¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトルとの強度 比、発光波長が波数 6376.17±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6375.91±0.2c m⁻¹のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトルとの強度比、ま たは、発光波長が波数 6377.03±0,2cm⁻¹ のときの¹²CO 2 の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6377.23±0. 2cm1 のときの13 CO2 の光吸収スペクトルとの強度比を 用いることもできる。

[0021]

【作用】この炭素同位体分析装置は、近赤外域の半導体 レーザ10の12CO2 と13CO2 の相互の影響を受けない発 振波長を掃引し、発振器13により周波数変調をかけた レーザ光を炭素同位体が混在する被検物に入射し、検出 した信号のうち発振器13の信号と同期のとれた信号の みを検出する。これにより、光吸収スペクトル強度比を 高精度で検出し、同位体比を正確に求めることができ

クトルの組み合わせは、図2に示すように適当な間隔で 近接しており、13 CO2 の光吸収スペクトルが12 CO2 のス ペクトルの影響を受けることがない。

[0023]

【表1】

表

12002 (cm-1)	12CO ₂ (cm ⁻¹)
6350.15±0.2	6350.36±0.2
6346.29±0.2	6346.80±0.2
6347.27±0.2	6346.80±0.2
6350.66±0.2	6350.36±0.2
6351.64±0.2	6352.11±0.2
6374.38±0.2	6374.55±0.2
6376.17±0.2	6375.91±0.2
6377.03±0.2	6377.23±0.2

[0024]

【実施例】以下、本発明の実施例を図面により詳細に説 明する。

【0025】図1は本発明を適用する炭素同位体分析装 置の実施例のブロック図である。同図で10は近赤外域 の半導体レーザ、11は半導体レーザ10の波数を掃引 するための温度制御部、12は半導体レーザ10の光出 力を制御するための電流制御部、13は電流制御部12

と反射光に分けるビームスプリッタ、15はミラー、1 6 および18は光検出器、19は光検出器16の検出周 波数と発振器13の発振周波数との同期が取れた信号の みを検出するロックイン増幅器である。2は 12 CO2 ガス と 13 CO2 ガスとが混在する試料ガスを収納するセル、3 は試料ガス導入口、4は試料ガス排出口である。17 は、例えば 12 CO2 ガス50%と 13 CO2 ガス50%が封入され ている参照セルである。

6

【0026】上記した装置で、近赤外域の半導体レーザ 10 10は、常温で連続発振し、半導体レーザ10の温度ま たは駆動電流を掃引することにより波長可変光源とな る。半導体レーザ10の発光波数は、温度制御部11に より温度を掃引されて、波数6350.15±0.2cm¹ と、波 数 6350.36±0.2cm-1 近辺が連続掃引される。半導体レ ーザ10の駆動電流は、発振器13の信号で電流制御部 12により電流変調され僅かに周波数変調がかけられて いる。このように波数掃引、周波数変調された半導体レ ーザ10からのレーザ光は、ビームスブリッタ14で透 過光と反射光とに分けられ、透過光は試料セル2に入射 【0022】表1に並べた12C0。と13C0。の光吸収スペ 20 する。その入射レーザ光はセル2内に混在する12C0。ガ スおよび 13 CO2 ガスと相互作用し、一部が吸収される。 試料セル2からの出射レーザ光は、光検出器16で検出 される。光検出器16で検出された光信号は、ロックイ ン増幅器19で発振器13と同期の取れた信号のみが検 出される。その結果、半導体レーザ10の光強度のドリ フトが除去でき、S/N比の良い信号が検出できる。こ のようにして検出された光信号は、光吸収強度の1次微 分となっている。従って、波数 6350.15±0.2cm⁻¹ と 6 350.36±0.2cm⁻¹ での両検出信号のピーク値、または吸 30 収の面積を求めて吸収量の比を求めれば、セル2内に混 在する 12 CO2 ガスと18 CO2 ガスの比、すなわち同位体比 が求められる。

> 【0027】ビームスプリッタ14で反射されたレーザ 光は、ミラー15で参照セル17に導入され、セル内に 50%ずつ混在する 12 CO2 ガスおよび 13 CO2 ガスと相互作 用して一部が吸収される。参照セル17を透過したレー ザ光は検出器18で検出される。検出器18で検出され た信号より CO₂ スペクトルテーブルを参照し、両波数の 位置を正確に求めることができる。

【0028】さらに、発振器13で発振した信号の2倍 の周波数成分のみをロックイン増幅器19で検出すれ は、光吸収強度の2次微分形状が測定できる。前記と同 様に波数 6350.15±0.2cm1 と波数 6350.36±0.2cm1 での両検出信号のピーク値の比を求めれば同位体比が求 まる。この方式では光吸収強度の2次微分形状を測定し ているので半導体レーザ10から出力されたレーザ光の 光強度変化の1次的変化、2次的変化がキャンセルさ れ、より高精度で同位体比が測定できる。

【0029】上記の実施例では、光吸収スペクトル強度 に変調周波数を与える発振器、14はレーザ光を透過光 50 比の検出に、半導体レーザの発光波長が波数 6350,15±

7

0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトル強度と、同 じく発光波長が波数 6350.36±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトル強度とを用いたが、この組み合わせ 以外にも、半導体レーザ10の発光波長が波数 6346.29 ±0.2cm¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、同じ く発光波長が波数 6346.80±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の 光吸収スペクトル、発光波長が波数 6347.27±0.2cm⁻¹ のときの12CO2 の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6346.80±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクト ル、発光波長が波数 6350.66±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6350.36±0.2c m⁻¹ のときの¹³ CO₂ の光吸収スペクトル、発光波長が波 数 6351.64±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸収スペクト ルと、発光波長が波数 6352.11±0.2cm⁻¹ のときの¹⁸C0 2の光吸収スペクトル、発光波長が波数 6374.38±0.2cm -1 のときの12CO2 の光吸収スペクトルと、発光波長が 波数 6374.55±0.2cm⁻¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペク トル、発光波長が波数 6376.17±0.2cm-1 のときの12C0 2 の光吸収スペクトルと、発光波長が波数 6375.91±0. 2cm-1のときの13CO2の光吸収スペクトル、または、発 光波長が波数 6377.03±0.2cm⁻¹ のときの¹²CO₂ の光吸 収スペクトルと、同じく発光波長が波数 6377.23±0.2c ш¹ のときの¹³CO₂ の光吸収スペクトルを用いても良

【0030】なお、上記の実施例では一個の半導体レーザ10を温度制御してその発光波長を掃引したが、半導体レーザ10の駆動電流を制御して夫々の波数近辺を掃引しても良い。また、半導体レーザを二個用いて夫々の波数近辺のレーザ光を同時に発振させて、試料セル2内へ交互に入射させてもよい。半導体レーザ10の周波数変調は電流変調により行なっているが、外部にE〇変調器(Electoro-OpticModulator)を設けて変調しても良い。

[0031] このように ¹²CO₂ガスおよび¹³CO₂ ガスの

夫々光吸収強度の強いスペクトルを測定することができ、炭素同位体相互の吸収の影響や不純物のスペクトルの影響を受けることがなく外乱の影響を除去できる。発光スペクトル幅が非常に狭いうえに、小型で信頼性の高い近赤外域の半導体レーザ光を波長可変光源として使用し、ロックイン増幅器19で測定しているため、スペクトル形状を正確に測定できる。

[0032]

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明を適用する炭素同位体分析装置は、小型で信頼性が高く、近赤外域のスペクトル幅が非常に狭いレーザを波長可変光源として使用し、炭素同位体の光吸収スペクトル強度を測定しているため、炭素同位体相互の吸収の影響や不純物のスペクトルの影響を受けることなく高精度、高感度に炭素同位体比がトレースできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する炭素同位体分析装置を示すプロック構成図である。

【図2】本発明を適用する炭素同位体分析装置で測定さ れたCO₂ の赤外吸収スペクトル図である。

[図3] 12 CO₂ の赤外吸収スペクトル図である。

【図4】13CO₂ の赤外吸収スペクトル図である。

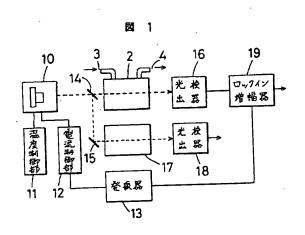
【図5】従来の同位体分析装置により測定された赤外吸収スペクトル図である。

【図 6】 従来の同位体分析装置の一例を示すブロック図である。

【符号の説明】

1はランプ、2は試料セル、3は試料ガス導入口、4は 試料ガス排出口、5は分散型分光器、6・15はミラ ー、7は回折格子、8はスリット、9・16・18は光 検出器、10は半導体レーザ、11は半導体レーザの温 度制御部、12は半導体レーザの電流制御部、13は発 振器、14はビームスプリッタ、17は参照セル、19 はロックイン増幅器、である。

[図1]



【図2】

